

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 501**

51 Int. Cl.:

C01B 17/54 (2006.01)

C01B 17/76 (2006.01)

C01B 17/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/EP2010/066306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10776329 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2507167**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para la combustión de azufre y compuestos que contienen azufre**

30 Prioridad:

01.12.2009 EP 09014862
22.04.2010 DE 102010018172
09.09.2010 DE 102010040482

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.07.2017

73 Titular/es:

CHEMETICS, INC. (100.0%)
200-2930 Virtual Way
Vancouver, British Columbia, V5M 0A5, US

72 Inventor/es:

FÖRTSCH, DIETER y
KÜRTEEN, MARTIN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 501 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento para la combustión de azufre y compuestos que contienen azufre

Es objeto de la presente invención un procedimiento y un dispositivo para la combustión de azufre y/o compuestos que contienen azufre, tales como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, bajo formación de dióxido de azufre.

- 5 En el estado de la técnica se describen diversos dispositivos y procedimientos para la combustión de azufre o gases que contienen azufre.

La combustión de azufre elemental juega un papel significativo, por ejemplo, en la producción de ácido sulfúrico a escala industrial. La combustión de sulfuro de hidrógeno es de importancia industrial, por ejemplo, en forma del procedimiento de Claus, o del procedimiento de WSA (WSA, por sus siglas en inglés = *ácido sulfúrico hidratado*).

- 10 Para garantizar una combustión completa de azufre para dar dióxido de azufre (SO₂), la combustión se efectúa habitualmente en exceso de oxígeno estequiométrico. Esta combustión sobreestequiométrica se describe, por ejemplo, en Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., 1994, vol. A25, páginas 574 y siguientes. En este caso, la combustión se efectúa en un horno cilíndrico dispuesto horizontalmente, que está revestido interiormente con ladrillos refractarios, y presenta un sistema quemador dispuesto en posición centrada en su
- 15 lado frontal. El azufre líquido se atomiza y se mezcla con el aire de combustión. Las cámaras de combustión están realizadas adiabáticamente, es decir, no se efectúa una descarga de calor de la cámara de combustión.

- En general es válido que, en el caso de exceso de oxígeno, la temperatura de llama adiabática aumenta en los eductos con concentraciones crecientes de oxígeno y azufre. A temperaturas de combustión por encima de 1100°C, la formación de los denominados óxidos de nitrógeno térmicos (NO_x) aumenta en gran medida. Para
- 20 evitar la formación de óxidos de nitrógeno térmicos, en el documento WO2007/090671A2 propone una combustión de dos etapas. En este caso, el azufre se añade completamente en el lado frontal de la cámara de combustión. La adición de aire de combustión se distribuye en dos etapas. En la primera etapa se efectúa una combustión estequiométrica de azufre, es decir, bajo falta de oxígeno. Las condiciones reductoras impiden la formación de NO_x. En la segunda etapa, que sigue directamente a la primera etapa, se quema posteriormente
- 25 la cantidad remanente de azufre en el exceso de oxígeno mediante adición de aire ulterior.

En el documento DE1948754A1 se propone igualmente una combustión de dos etapas, en la que la primera etapa transcurre en condiciones subestequiométricas, la segunda etapa en condiciones sobreestequiométricas respecto a oxígeno. La combustión se efectúa en condiciones adiabáticas en las etapas 1 y 2. Entre las etapas se efectúa un enfriamiento de la mezcla gaseosa por medio de un cambiador de calor.

- 30 La cámara de combustión adiabática está unida habitualmente a una caldera de recuperación de calor a través de un orificio. Sólo en la caldera de recuperación de calor se enfría el gas de reacción, preferentemente bajo producción de vapor (véase, por ejemplo, el documento WO2007/09067A2).

- Los criterios de diseño de cámaras de combustión adiabáticas convencionales para la combustión de azufre se basan en la longitud de llama y el diámetro de llama. El dimensionado de la cámara de combustión se efectúa
- 35 de modo que tenga lugar una combustión completa de azufre para dar SO₂, de manera que el azufre no transformado no abandone la cámara de combustión y no pueda entrar en la refrigeración de gas de combustión montada a continuación (WO2007/090671A2).

- La combustión se asegura convencionalmente mediante tiempos de residencia correspondientemente largos a temperatura suficientemente elevada en la cámara de combustión adiabática. Este requisito determina el
- 40 tamaño de la cámara de combustión y el perfil de temperaturas (que es casi constante en cámaras de combustión adiabáticas tras la llama). Para justificar este requisito tras una combustión completa, por regla general se indica que, por lo demás, son de temer daños en la zona de la caldera (véase, por ejemplo, el documento WO1995/32149A1 o WO2007/090671A2).

- La solicitud de patente EP1295849B1 se ocupa de la combustión a baja temperatura de azufre y una cantidad sobreestequiométrica de oxígeno atmosférico. Se adoptan medidas especiales tanto para eliminar cantidades de NO_x ya contenidas en el educto, como también para evitar cantidades de NO_x térmico formadas mediante
- 45 combustión en aire. El aire de combustión completo se añade en el fondo de una cámara de combustión y el azufre se alimenta en varias, preferentemente dos etapas, perpendicular al sentido de circulación del aire de combustión. La temperatura de combustión se mantiene en un intervalo entre 500°C y 700°C. El azufre se atomiza a través de varias toberas en abanico especiales, pulsantes, distribuidas periféricamente en el
- 50 volumen de la cámara de combustión, perpendicularmente a la circulación del aire de combustión pobre en turbulencias, que afluye con la misma velocidad. Entre las zonas de combustión se efectúa un desacoplamiento térmico. Se describe exclusivamente una combustión con aire, en caso dado bajo adición de gases que contienen SO₂/NO_x.

- 55 En el documento DE4002465A1 se describe que se pueden reducir cantidades de NO_x ya presentes en el gas de reacción mediante adición de azufre en una cámara de combustión adiabática.

Con aire que contiene 20,95 % en volumen de oxígeno se puede obtener teóricamente un gas que contiene SO₂ con un máximo de 20,5 % en volumen de SO₂, en el caso de combustión estequiométrica de azufre. El mayor componente del gas que contiene SO₂ es nitrógeno. El SO₂ formado se oxida habitualmente de modo ulterior para dar SO₃ en un procedimiento catalítico para obtener ácido sulfúrico. En este caso, una proporción de nitrógeno elevada en el gas que contiene SO₂ es desfavorable, entre otras cosas, ya que conduce a grandes dimensiones de instalación y a potencias de ventilador elevadas.

Los actuales procedimientos de contacto permiten además la alimentación de gases con una concentración de dióxido de azufre de hasta 66 % en volumen (WO2008/052649A1).

Por lo tanto, respecto a la reducción de la proporción de nitrógeno no deseado en el gas de producto de la combustión, y respecto a una instalación eficiente y compacta para el tratamiento subsiguiente del dióxido de azufre producido (por ejemplo para dar ácido sulfúrico), sería deseable llevar a cabo la combustión en un gas de combustión enriquecido con oxígeno frente al aire.

De este modo, el documento EP1262451 A2 da a conocer un procedimiento para la producción de dióxido de azufre mediante combustión de azufre con oxígeno puro sin ningún tipo de gas inerte, diluyéndose el oxígeno puro mediante gas de combustión recirculado, que se enfrió previamente para garantizar una combustión por debajo de 1200°C.

No obstante, la combustión de azufre y compuestos que contienen azufre, tales como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, en un gas de combustión rico en oxígeno, ocasiona algunos problemas técnicos.

El aumento de la concentración de oxígeno ocasiona un aumento de la temperatura de llama adiabática. Altas temperaturas de llama y temperaturas máximas de llama pueden conducir a un deterioro (combustión) de la tobera, y aumentan la formación de NO_x en la llama.

Además es de temer un deterioro de la pared de la cámara de combustión, que contiene habitualmente hierro. Por ejemplo, para impedir la formación de sulfuro de hierro (II) FeS, disulfuro de hierro (II) (FeS₂), o sulfuro de hierro (III) (Fe₂S₃), la temperatura de pared de la cámara de combustión se debía situar por debajo de 480°C. Del otro lado, la temperatura de pared de la cámara de combustión se debía situar por encima del punto de condensación de ácido sulfúrico. El punto de condensación de ácido sulfúrico es dependiente de la concentración de SO₃ y de H₂O en el gas de combustión, siendo la concentración de SO₃ dependiente a su vez de las concentraciones de SO₂ y O₂, así como de la temperatura y el tiempo de residencia, pudiendo ser significativas también sustancias de acción catalítica.

Como ya se ha discutido, a temperaturas más elevadas se debe contar con la formación de NO_x térmico a partir de nitrógeno molecular (N₂). La formación de NO_x térmico es dependiente, entre otras cosas, de la temperatura y del tiempo de residencia. A altas temperaturas y en un tiempo de residencia largo en la zona de combustión, se efectúa una formación de óxido de nitrógeno intensificada. Ya que en las cámaras de combustión adiabáticas empleadas convencionalmente para la combustión de azufre es necesario un tiempo de residencia largo, debido a la combustión completa requerida, estos tipos de cámara de combustión no son eficientes. Además de este NO_x térmico, en el caso de combustión de compuestos que contienen azufre de fuentes orgánicas, también puede ser significativa la formación de NO_x a partir de nitrógeno enlazado químicamente (por ejemplo en amoníaco o aminas).

Para la reducción de la temperatura en la cámara de combustión, en la solicitud de patente sin examinar DE10351808A1 se propone recircular una parte de SO₂ formado para la dilución de la mezcla de reacción. La combustión se efectúa en condiciones adiabáticas, es decir, la limitación de temperatura se consigue únicamente mediante dilución del gas de combustión con SO₂. En el procedimiento resultante de esta propuesta se conduce como gas de circuito aproximadamente 80 % en peso de SO₂ que sale de la cámara de combustión. Debido a la proporción elevada de gas de circulación son necesarias potencias de ventilador elevadas y grandes dimensiones de instalación, o bien secciones transversales de canalización, lo que conduce a un procedimiento poco rentable.

En el documento US 3 803 297 se describe un procedimiento para la producción de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, en el que se quema azufre, en primer lugar con oxígeno técnico en una pluralidad de etapas de combustión sucesivas, para dar SO₂. En las etapas de combustión aisladas, la combustión se efectúa bajo condiciones adiabáticas. Entre las etapas de combustión se efectúa un enfriamiento. En las primeras etapas de combustión se mezcla 5 % a 40 de la cantidad total de azufre a oxidar con la cantidad molar media a completa de trióxido de azufre recirculado. La adición de trióxido de azufre ocasiona un enfriamiento en la combustión. Las altas temperaturas de combustión en la combustión de azufre ocasionan una descomposición de trióxido de azufre a dióxido de azufre, y es ineficiente bajo puntos de vista económicos. Además es desfavorable la combustión realizada bajo condiciones adiabáticas, ya que la acumulación de calor se puede regular sólo a través de la composición del gas. Ya que es un objetivo quemar los eductos en concentraciones elevadas, es necesario un número correspondientemente elevado de refrigeraciones intermedias entre las etapas de combustión, para limitar las temperaturas a un valor máximo requerido de 2000°.

También en el documento US 3 803 298 se describe un procedimiento para la producción de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, en el que se quema azufre, en primer lugar con oxígeno técnico en una pluralidad de etapas de combustión sucesivas, para dar SO₂. De modo correspondiente, es válido lo explicado en el documento US 3 803 298.

5 El documento 5 807 530 da a conocer un procedimiento para la combustión de azufre, en el que se quema azufre líquido en forma de gotitas finamente distribuidas con un exceso estequiométrico de aire reducido. En este caso, el exceso estequiométrico de aire reducido se debe mantener en los límites estrechos de 100 a 102 % de la cantidad de aire requerida para una reacción estequiométrica de azufre, para impedir la formación de óxidos de nitrógeno.

10 La combustión de compuestos que contienen azufre, en especial de compuestos que contienen sulfuro de hidrógeno, juega un papel significativo en la elaboración de gases de escape de la técnica de refinería. Los combustibles fósiles, tales como gas natural, carbón, arena petrolífera, pizarra bituminosa y petróleo, contienen compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos.

15 La eliminación de estos compuestos de azufre es necesaria no sólo para el tratamiento subsiguiente del material crudo, sino que sirve, sobre todo, también para la reducción de impurezas del aire. Los requisitos legales en las cantidades residuales de compuestos de azufre en gases de escape han aumentado considerablemente en los años pasados.

Para la eliminación de compuestos de azufre a partir de combustibles y productos de combustión, existen una pluralidad de procesos de transformación físicos y químicos.

20 En el caso de combustibles sólidos, tras la combustión en central eléctrica como dióxido de azufre, los compuestos de azufre se absorben mediante una desulfuración de gas de combustión, por ejemplo por medio de lechada de cal, y se transforman en sulfito de calcio. Mediante oxidación con oxígeno residual contenido en el gas de escape se forma yeso como producto final.

25 En el caso de combustibles líquidos (por ejemplo combustible Diesel o aceite combustible ligero), se prescriben contenidos en azufre admisibles como máximo. La desulfuración de estos combustibles se lleva a cabo ya en las refinerías. Los compuestos de azufre presentes en el petróleo se recuperan tras la destilación, presentando la denominada fracción de crudo pesado las máximas concentraciones de azufre. La desulfuración se efectúa habitualmente con ayuda de hidrógeno gaseoso. En este caso, los compuestos de azufre orgánicos se transforman en sulfuro de hidrógeno. A continuación se efectúa la eliminación de sulfuro de hidrógeno, por ejemplo por medio de un lavado con aminas. En el caso del lavado con aminas, el gas de proceso que contiene sulfuro de hidrógeno, denominado gas ácido (gas sulfuroso/gas ácido) se une a una amina en un absorbedor. Se produce un gas sensiblemente liberado de H₂S (gas dulce) y una disolución de amina cargada con H₂S. En el regenerador se efectúa la separación térmica de los componentes ácidos de la amina, de modo que la amina se puede emplear de nuevo para el lavado. El gas concentrado, que contiene sulfuro de hidrógeno, presenta concentraciones de H₂S hasta 90 % en volumen. Este gas se emplea habitualmente para la producción de azufre según el procedimiento de Claus.

En la industria petroquímica se produce además el denominado gas de rectificador de aguas ácidas (SWSG, por sus siglas en inglés), que presenta una composición de proporciones molares de sulfuro de hidrógeno, agua y amoniaco aproximadamente iguales.

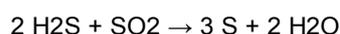
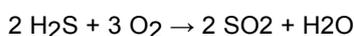
40 También en el caso de combustión de carbón o crudo pesado en centrales eléctricas en la que el combustible se gasifica previamente bajo falta de oxígeno, se produce un gas de síntesis que contiene sulfuro de hidrógeno, que se purifica antes de la combustión.

45 El sulfuro de hidrógeno se presenta además en diferentes concentraciones en el gas natural asociado y en el gas natural, con una proporción de hasta 30 % en volumen, y en el gas de escape de instalaciones depuradoras con una proporción de hasta 5 % en volumen.

La utilización industrial de sulfuro de hidrógeno es limitada. Por lo tanto, habitualmente se transforma el mismo en primer lugar en azufre elemental, y a continuación en ácido sulfúrico.

50 Si el sulfuro de hidrógeno en el gas de escape se presenta en forma concentrada, es decir, con contenidos de más de 20 % en volumen, de este modo es rentable la producción de azufre según el denominado procedimiento de Claus.

El procedimiento de Claus comprende los siguientes pasos de reacción:



La producción de azufre según el procedimiento de Claus se efectúa técnicamente en varias etapas. En una primera etapa se quema H_2S en una instalación de combustión para dar SO_2 . El SO_2 formado en este caso reacciona ya en una gran parte con H_2S remanente para dar azufre en la instalación de combustión. Tras precipitación de azufre, siguen una o varias etapas catalíticas para la reacción subsiguiente de H_2S con SO_2 .

- 5 En el caso del procedimiento de Claus es importante el cumplimiento de la estequiometría, ya que, en caso contrario, el SO_2 o el H_2S excedente pueden cargar el medio ambiente.

Además, la reacción de H_2S con SO_2 en el procedimiento de Claus se efectúa de manera incompleta. Para aumentar ulteriormente el grado de retención de azufre, se han desarrollado diversos procedimientos que purifican el gas de escape tras las etapas catalíticas de compuestos de azufre. El más conocido es el denominado procedimiento SCOT (Shell Claus Offgas Treating).

10 La mayor parte de azufre obtenido a partir de gases de escape que contienen H_2S se elabora ulteriormente para dar ácido sulfúrico. En este caso, bajo ciertas circunstancias es ventajoso quemar sulfuro de hidrógeno directamente para dar dióxido de azufre, y oxidar ulteriormente el mismo de manera inmediata para dar trióxido de azufre, y no seguir el desvío a través de azufre (procedimiento de Claus).

15 El denominado procedimiento de WSA (WSA, por sus siglas en inglés = *ácido sulfúrico hidratado*) transforma directamente gases de escape que contienen sulfuro de hidrógeno en ácido sulfúrico. En este caso, el gas que contiene sulfuro de hidrógeno se quema primeramente, y el gas que contiene agua y dióxido de azufre se alimenta a continuación a una oxidación catalítica. El SO_3 formado en este caso reacciona con el agua presente para dar H_2SO_4 . A continuación, el H_2SO_4 líquido se produce mediante condensación de ácido sulfúrico gaseoso. La combustión de H_2S se efectúa con aire en horno de combustión no refrigerado, es decir, adiabático (Sulphur 312, Sept./Oct. 2007, páginas 80-85).

Adicionalmente a gases que contienen sulfuro de hidrógeno, en la industria petroquímica se producen aún una serie de gases que contienen azufre ulteriores, que se deben tratar igualmente en base a las directrices medioambientales (por ejemplo ley federal sobre inmisión).

- 25 Por ejemplo se deben citar gases de escape que contienen azufre a partir de procesos de calcinación, que presentan una concentración de SO_2 relativamente elevada (hasta 10000 ppm).

Además se producen cantidades elevadas de gases de combustión en procesos de combustión, que pueden presentar igualmente concentraciones de SO_2 considerables. Hasta la fecha, éstas se tratan habitualmente según la desulfuración de gas de combustión mencionada anteriormente, por ejemplo con lechada de cal, en la que se producen grandes cantidades de yeso.

30 El gas de escape que se produce en el paso de regeneración de un craqueador catalítico fluidizado en la industria de elaboración de petróleo contiene aún proporciones de componentes oxidables, tales como monóxido de carbono, así como proporciones más elevadas de óxidos de nitrógeno, como compuesto que contiene azufre, además de proporciones de SO_2 dignas de mención, de modo que también en este caso es necesaria una combustión subsiguiente.

35 Partiendo del estado de la técnica descrito, se plantea la tarea técnica de poner a disposición un procedimiento y un dispositivo para la combustión de azufre y/o compuestos que contienen azufre, en especial gases que contienen sulfuro de hidrógeno, a través del cual se posibilite una producción eficiente de gases que contienen SO_2 con una concentración de SO_2 elevada. La combustión se debía efectuar preferentemente con un gas de combustión, que presentara al menos una proporción de oxígeno tan elevada como aire, pero que presentara preferentemente una proporción de oxígeno más elevada. El procedimiento y el dispositivo debían ser en especial apropiados para poner a disposición dióxido de azufre como fuente para la producción subsiguiente de ácido sulfúrico o gases que contienen SO_3 altamente concentrados. Además, el dispositivo y el procedimiento debían ser apropiados para oxidar gases que contienen sulfuro de hidrógeno, como se producen, por ejemplo, en la técnica de refinería, en concentraciones elevadas para dar SO_2 .

Este problema se soluciona mediante los objetos de las reivindicaciones independientes 1 y 9. En las reivindicaciones dependientes se encuentran formas de realización preferentes.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es un dispositivo, en lo que sigue llamado instalación de combustión, para la combustión continua de azufre y/o de un compuesto que contiene azufre bajo formación de dióxido de azufre.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la combustión continua de azufre y/o de un compuesto que contiene azufre bajo formación de dióxido de azufre. El procedimiento según la invención se realiza en la instalación de combustión según la invención.

55 Un procedimiento continuo en el sentido de esta invención es un procedimiento en el que la adición de los eductos en un reactor y la descarga de productos del reactor tienen lugar de manera simultánea pero separada

espacialmente, mientras que, en el caso de un procedimiento discontinuo, la secuencia de reacción adición de eductos, reacción química y descarga de productos se desarrollan sucesivamente. El tipo de procedimiento continuo es ventajoso económicamente, ya que se evitan tiempos de parada del reactor debido a procesos de carga y vaciado, y tiempos de reacción largos, por ejemplo debidos a especificaciones técnicas de seguridad, o debido a procesos de calentamiento y enfriamiento, como se presentan en el caso de procedimientos discontinuos.

En función de las condiciones ambientales, tales como presión y temperatura, el azufre elemental se puede presentar en diferentes estados de agregación (sólido, líquido, gaseoso) y/o modificaciones (por ejemplo azufre ortorrómbico o monoclinico). Si en este caso se trata de azufre o azufre elemental, no \exists diferencia entre tales modificaciones; más bien, todos los estados de agregación, modificaciones y mezclas de los mismos concebibles están comprendidos en los conceptos aquí empleados. Para todas las demás sustancias aquí indicadas es válida una analogía.

Se entiende por un compuesto que contiene azufre una sustancia o una mezcla de sustancias que se puede hacer reaccionar con oxígeno bajo formación de dióxido de azufre. Son ejemplos de tales compuestos que contienen azufre sulfuro de hidrógeno (H_2S), disulfuro de carbono (CS_2) y sulfuro de óxido de carbono (COS).

Como expresión generalizada, que comprende tanto el concepto azufre, como también el compuesto que contiene azufre, en este caso se emplea el concepto compuesto de azufre.

La combustión de azufre elemental tiene la ventaja de que, además del dióxido de azufre deseado, no se presentan otros productos. Por lo tanto, en una forma de realización preferente se emplea como educto una sustancia con una proporción elevada de al menos 90 % en peso, de modo especialmente preferente de al menos 90 % en peso, de modo muy especialmente preferente de al menos 98 % en peso de azufre elemental. Véase a tal efecto ejemplo 1 (combustión de azufre con aire) y ejemplo 2 (combustión de azufre con oxígeno).

En otra forma de realización preferente se emplea como educto una sustancia con una proporción de al menos 30 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 80 % en moles de sulfuro de hidrógeno. Por ejemplo, es concebible que el educto sea un gas de escape como se produce tras el lavado con aminas en una refinería (véase, por ejemplo, A. J. Kidnay, William R. Parrish: Fundamentals of Natural Gas Processing, CRC Press, 2006). Tales gases de escape presentan habitualmente una proporción de 80-90 % en moles de H_2S y se denominan en este caso gas ácido amínico (AAG, por sus siglas en inglés). Otro componentes son habitualmente CO_2 , H_2O , N_2 , hidrocarburos y/o aminas. Otra posible sustancia de partida, que puede estar presente en el educto al menos proporcionalmente, es el gas resultante de un rectificador de aguas ácidas, que presenta aproximadamente la composición molar 1/3 de H_2S , 1/3 de H_2O y 1/3 de NH_3 . Éste se denomina también gas de escape de rectificador de aguas ácidas (véase, por ejemplo, Arthur Kohl, Richard Nielsen: Gas Purification, 5ª Edición, Gulf Publishing Company, 1997). Véase a tal efecto ejemplo 3 (combustión de gases que contienen azufre con aire) y ejemplo 4 (combustión de gases que contienen azufre con oxígeno).

En una forma de realización preferente se queman conjuntamente diversos compuestos de azufre.

La combustión de compuestos de azufre según la invención se efectúa con un gas de combustión, por ejemplo con aire. En una forma de realización preferente, el gas de combustión presenta una proporción de oxígeno más elevada que el aire. La proporción de oxígeno asciende al menos a 20 %, preferentemente al menos 40 %, de modo especialmente preferente al menos 70 %, de modo muy especialmente preferente al menos 90 %, del modo más preferente al menos 90 %. Otros componentes habituales son CO_2 , gases nobles, nitrógeno y/o agua.

El producto que se forma en la combustión de compuestos de azufre en el gas de combustión, y que contiene esencialmente SO_2 y cantidades no transformadas de oxígeno, se denomina gas de reacción en este caso. Otros componentes del gas de reacción pueden ser, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, trióxido de azufre y agua.

La combustión se efectúa en una instalación de combustión. La instalación de combustión según la invención presenta al menos una entrada para el gas de combustión y al menos una salida para el gas de reacción obtenido. Entre la entrada y la salida se encuentran al menos dos zonas de combustión sucesivas. El gas de combustión se transporta a la instalación de combustión a través de la entrada, y recorre sucesivamente las zonas de combustión. En las zonas de combustión se inyecta en el gas de combustión y se quema uno o varios compuestos de azufre.

La instalación de combustión según la invención dispone de medios para la refrigeración, de modo que se puede descargar el calor producido en la combustión. En contrapartida a la mayor parte de instalaciones de combustión descritas en el estado de la técnica para la combustión de compuestos de azufre, la instalación de combustión según la invención es realizada de modo no adiabático. Por lo tanto, la instalación de combustión según la invención no está sujeta a la limitación de que el calor producido en la combustión se pueda regular sólo a través de la composición de gas. En su lugar, es posible descargar el calor donde se produce. El

enfriamiento se efectúa preferentemente de dos diferentes maneras: un enfriamiento de pared y un denominado enfriamiento intermedio. En el enfriamiento de pared se enfría la pared de la instalación de combustión. En este caso, la descarga de calor de una zona de combustión se efectúa principalmente mediante radiación. Adicionalmente, la combustión se distribuye en diversas zonas de combustión dentro de la instalación de combustión. Tras cada zona de combustión está conectado uno o varios intercambiadores de calor para la conducción de calor de reacción (enfriamiento intermedio). En este caso, la descarga de calor se efectúa principalmente a través de convección. Por lo tanto, todas las zonas de combustión están realizadas de modo no adiabático.

El concepto zona de combustión no se debe entender de modo que la combustión de un compuesto de azufre se efectúe exclusivamente en tal zona. De hecho, la zona de combustión se define por que en la misma se efectúa la adición de al menos un compuesto de azufre en el gas de combustión y la ignición del compuesto de azufre. Para controlar el calor de combustión y limitar la temperatura en la instalación de combustión a un valor máximo de 2000°C, la adición de uno o varios compuestos de azufre se efectúa según la invención en diferentes puntos dentro de la instalación de combustión, entre los cuales se enfría el gas de reacción; adicionalmente se enfría la pared de la instalación de combustión. Por lo tanto, la combustión puede tener lugar absolutamente a través del volumen total de la instalación de combustión, es decir, también entre dos zonas de combustión.

La instalación de combustión según la invención es preferentemente una caldera acuotubular (construcción tubo-puente-tubo). Las calderas acuotubulares son conocidas por el especialista de técnica energética y de técnica de procedimientos químicos a partir del estado de la técnica (véase, por ejemplo, Dubbel interaktiv, Taschenbuch für den Maschinenbau, L.6.1.1.). El enfriamiento intensivo de las paredes asegura que la temperatura superficial de la pared metálica permanezca por debajo de la temperatura caracterizada por la formación de sulfuro de hierro, de aproximadamente 480°C, también si en las zonas de combustión dominan temperaturas de hasta 2000°C. Las temperaturas de pared se sitúan preferentemente en el intervalo de 200°C a 400°C, preferentemente en el intervalo de 240 a 350°C. Para la reducción de la descarga de calor a través de la pared, también se puede revestir la construcción tubo-puente-tubo.

Como se ha descrito, tras las zonas de combustión aisladas están conectados medios para el enfriamiento del gas de reacción. Para el enfriamiento se emplean, por ejemplo, intercambiadores de calor. Los intercambiadores de calor conectados tras las diversas zonas de combustión utilizan preferentemente agua líquida, una mezcla de vapor de agua bifásica y/o vapor de agua para el enfriamiento. El calor de reacción se puede emplear, por ejemplo, para la producción de vapor de alta presión, por ejemplo a 30 bar u 80 bar.

Preferentemente, la totalidad, o al menos una gran parte del gas de combustión, se transporta a través de una o varias entradas en un extremo de la instalación de combustión al mismo. Esto significa que la cantidad de oxígeno, que se requiere para la combustión completa de compuestos de azufre en las zonas de combustión sucesivas se alimenta ya completamente o casi completamente a la primera zona de combustión. En todas las zonas de combustión, la combustión se desarrolla en exceso de oxígeno (es decir, en proporción sobreestequiométrica respecto a oxígeno). La adición del gas de combustión se puede efectuar sin torsión o con torsión.

Una parte menor del gas de combustión (el resto) se emplea para la inyección del compuesto de azufre en las zonas de combustión y/o para el enfriamiento de las toberas. Para la inyección del compuesto de azufre y/o para el enfriamiento de las toberas, también se puede emplear aire, o preferentemente un gas, que dispone de una proporción de oxígeno menor que el gas de combustión. Como el denominado gas de inyección y/o de refrigeración de tobera se emplea preferentemente gas de reacción recirculado al menos proporcionalmente que contiene SO₂ o (si está presente) otro gas que contiene SO₂ con contenido en oxígeno reducido (véase detalles más adelante).

En una forma de realización preferente se añaden al gas de combustión cantidades no transformadas de dióxido de azufre y/u oxígeno, es decir, una parte del gas de reacción se conduce en circuito. Se producen ventajas por una parte a través de la dilución del gas de combustión (en el caso de recirculación de un gas con un contenido en oxígeno menor que en el gas de combustión) y la menor temperatura local que acompaña a la misma en la combustión (por ejemplo efecto refrigerante en toberas), y por otra parte a través de la mejor utilización de los ductos.

En toda recirculación es concebible tanto la recirculación de una parte del gas de reacción directamente tras la combustión, como también - en el caso de la siguiente oxidación ulterior del gas de reacción para dar SO₃ - la recirculación de cantidades no transformadas de SO₂ y/u O₂ tras la absorción y/o condensación de SO₃. El gas recirculado se denomina generalmente gas de circulación en este caso.

En el sentido de circulación, la cámara de combustión está distribuida en al menos dos zonas de combustión, como se indica anteriormente. El número de zonas de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 2 a 8, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 a 5. En las zonas de combustión se encuentran

puntos de inyección para la alimentación del compuesto de azufre. La instalación de combustión está diseñada de modo que el compuesto de azufre, tras entrada en las zonas de combustión, se inflame en las mismas.

La estabilidad de ignición se puede asegurar mediante diversas medidas. Por ejemplo, es concebible calentar previamente el gas de combustión a una temperatura por encima de la temperatura de ignición del compuesto de azufre. Es concebible mezclar el gas de combustión con gas de circulación caliente para alcanzar una temperatura por encima de la temperatura de ignición. Asimismo la combustión es concebible que el gas de combustión presente una temperatura por debajo de la temperatura de ignición del compuesto de azufre, y la llama se establezca mediante una zona de recirculación. En la zona de recirculación se efectúa un reflujo, forzado por la técnica de circulación, de gas de reacción caliente de vuelta a la raíz de la llama. Este reflujo forzado se puede realizar mediante zonas de recirculación externas en el caso de una llama sin torsión, o mediante zonas de recirculación internas en el caso de una llama con torsión.

El compuesto de azufre se inyecta habitualmente en las zonas de combustión a través de toberas apropiadas. Para azufre u otras corrientes líquidas que contienen azufre es concebible el uso de una tobera comercial (de mezcla interna o de mezcla externa). El azufre se introduce habitualmente en forma líquida en la cámara de combustión. Como medio de pulverización se emplea preferentemente un gas que dispone de un contenido en oxígeno moderado. Éste puede ser, por ejemplo, aire o gas de circulación, o una mezcla de gas de combustión y gas de circulación. De este modo se reduce la temperatura de llama local en la proximidad de la tobera, y se evita un deterioro de la boquilla de la tobera.

Para la alimentación de compuestos de azufre gaseosos, tales como, por ejemplo, gases que contienen sulfuro de hidrógeno, con una proporción de sulfuro de hidrógeno de al menos 30 % en moles es apropiado, por ejemplo, un tubo de introducción, en el que la velocidad de entrada axial en la cámara de combustión asciende preferentemente a > 10 m/s, de modo especialmente preferente > 20 m/s. También tales tubos de introducción se deben denominar toberas en este caso.

Según la invención, para la adición de un compuesto de azufre desde fuera, la tobera se enfría con un gas que presenta un contenido en oxígeno menor que el gas de combustión, preferentemente con gas de circulación (véase Fig. 3 y Fig. 4); también es concebible el uso de aire o corrientes gaseosas que contienen SO_2 con contenido en oxígeno reducido (por ejemplo gas de escape de instalaciones de calcinación o regenerador del craqueador catalítico fluidizado). Esto posibilita la combustión con un gas de combustión con una concentración de oxígeno elevada sin destrucción de las toberas debido a temperaturas demasiado elevadas. La temperatura de llama local en la proximidad de la tobera se reduce hasta que no se efectúe un deterioro de la boquilla de la tobera, es decir, la liberación de calor intensiva se separa del punto de inyección inmediato.

Para la mejor mezcladura y para la producción de una longitud de llama más corta, en el caso de compuestos de azufre gaseosos, la corriente interna se tuerce en la tobera preferentemente mediante un dispositivo apropiado (véase por ejemplo el documento EP1526129A1).

Sorprendentemente se descubrió que no es necesaria una combustión completa del compuesto de azufre, como se requiere en el estado de la técnica. Los ensayos han mostrado que los restos de azufre que permanecen en la instalación de combustión no ejercen una influencia negativa. Por lo tanto, el dimensionado de la instalación de combustión según la invención, en especial de las zonas de combustión, se efectúa únicamente de modo que se obtenga una ignición y una estabilidad de llama para asegurar una combustión completa en la zona de combustión. Esto conduce a una reducción del tiempo de residencia en las zonas de llama especialmente calientes, y con ella a una formación reducida de NO_x térmico. Además, la instalación de combustión se puede configurar de manera más compacta.

Si se hacen reaccionar entre sí, por ejemplo, azufre o H_2S y O_2 en forma pura, la temperatura de llama adiabática asciende aproximadamente a 3000°C . Según la invención, la temperatura de llama se ajusta a un valor de como máximo 2000°C .

A través de la cantidad de compuesto de azufre introducido en la corriente gaseosa principal por unidad de tiempo y la configuración del medio refrigerante (refrigeración de pared y/o refrigeración intermedia), se puede controlar la acumulación de calor en cada zona de combustión. En este caso, la dosificación del compuesto de azufre en cada una de las zonas de combustión y la descarga de calor en y entre las zonas de combustión se ajustan de modo que la temperatura máxima en cada una de las zonas de combustión no sobrepase 2000°C .

El procedimiento según la invención está caracterizado además por que las temperaturas máximas se reducen en el sentido de circulación de zona de combustión a zona de combustión, es decir, en el sentido de circulación se ajusta un gradiente respecto a la temperatura máxima (véase Fig. 5). De este modo, por ejemplo en una primera zona de combustión, que atraviesa la corriente de gas principal en primer lugar, se ajusta preferentemente la corriente másica máxima respecto al compuesto de azufre, que conduce a la más elevada temperatura máxima en la cámara de combustión. Esta temperatura máxima más elevada asciende a 2000°C o menos. La temperatura máxima en la primera zona de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 1000°C a 2000°C , de modo especialmente preferente en el intervalo de 1600°C a 1900°C . En las siguientes

zonas de combustión en sentido de circulación de la corriente gaseosa principal se reduce sucesivamente la temperatura máxima.

5 Ya que la combustión en todas las zonas de combustión transcurre en exceso de oxígeno, la proporción de materiales de partida en el educto, que contienen nitrógeno enlazado (por ejemplo NH_3 , compuestos de N orgánicos), se debía mantener lo más reducida posible para evitar la formación de NO_x a partir de nitrógeno enlazado.

10 La formación de NO_x a partir de nitrógeno enlazado se puede suprimir sensiblemente mediante condiciones reductoras, dominantes localmente en una zona de combustión. En una forma preferente de realización de la invención, en la que se debe quemar proporcionalmente un material de partida que contiene azufre con nitrógeno enlazado, la dosificación de este material de partida que contiene nitrógeno en la primera zona de combustión se efectúa de modo que en la llama dominen condiciones reductoras. Esto significa que en la llama está presente menos oxígeno que el que se requiere para la combustión completa del material de partida que contiene azufre y nitrógeno (condiciones subestequiométricas respecto a oxígeno). En este caso, en la zona de combustión, en el centro y en especial en el extremo de la zona de combustión (visto en sentido de circulación), dominan condiciones sobreestequiométricas respecto a oxígeno, y las condiciones reductoras están limitadas localmente a la llama. Mediante estas condiciones reductoras en la llama se suprime la formación de óxidos de nitrógeno. A la primera zona de combustión siguen una o varias zonas de combustión ulteriores, en las que se añaden y se queman compuestos de azufre, que presentan una proporción de nitrógeno enlazado nula o despreciable, y donde no son necesarias condiciones locales, reductoras en la llama.

Las condiciones reductoras en la llama se pueden producir, por ejemplo, mediante uso de los denominados quemadores de NO_x de baja temperatura, que son bastante conocidos por el especialista de la técnica de combustión y energética (véase, por ejemplo, Prabir Basu et al., Boilers and Burner: Design and Theory, Mechanical Engineers Series, editorial Springer, 2000, capítulo 9-9).

25 Debido a las altas temperaturas de combustión de hasta 2000°C , en el caso de presencia de nitrógeno molecular (N_2 , por ejemplo proporcionalmente en el gas de combustión), también puede ser digna de mención la proporción de NO_x formado térmicamente. Por lo tanto, puede ser necesario añadir al gas de reacción un compuesto de azufre en la última zona de combustión para reducir NO_x presente. Como compuesto de azufre entra en consideración, por ejemplo, azufre o H_2S ; preferentemente se emplea azufre.

30 La reducción selectiva no catalítica de NO_x a través de azufre se probó ya en cámaras de combustión adiabáticas, y se estableció en una cámara de combustión no adiabática en el intervalo de temperaturas muy limitado de 500°C a 700°C (véase, por ejemplo, el documento EP1295849A2). Sorprendentemente se determinó que la acción selectivo-reductora de azufre es efectiva a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, de modo que se puede utilizar para el procedimiento de combustión según la invención en una instalación de combustión no adiabática. Esto se efectúa preferentemente mediante adición de azufre en la última zona de combustión, vista en sentido de circulación, en la que predominan temperaturas de combustión en el intervalo de 400°C a 1200°C , preferentemente en el intervalo de 600°C a 1000°C , de modo especialmente preferente en el intervalo de 700°C , y por debajo de 1000°C .

40 El gas de reacción abandona habitualmente la cámara de combustión con una temperatura de 300°C a aproximadamente 420°C . En este caso, el gas de reacción está constituido esencialmente por SO_2 , O_2 y N_2 , y puede contener también fracciones de agua, SO_3 y CO_2 . La proporción de oxígeno respecto a dióxido de azufre en el gas de reacción, que abandona la instalación de combustión, se sitúa preferentemente en una proporción volumétrica de 0,2 a 1,5, preferentemente 0,5 a 0,9.

45 El procedimiento según la invención y el dispositivo según la invención son apropiados para la combustión de diversos compuestos de azufre, que se pueden quemar también conjuntamente.

50 En una forma de realización preferente se queman conjuntamente un compuesto de azufre con nitrógeno enlazado (preferentemente gas de rectificador de aguas ácidas, SWSG, por sus siglas en inglés), un gas que contiene sulfuro de hidrógeno (preferentemente gas ácido aminico, AAG, por sus siglas en inglés) y azufre elemental. El material de partida que contiene nitrógeno y el gas que contiene sulfuro de hidrógeno, o una parte de los mismos, se dosifican en la primera zona de combustión. Para la combustión del material de partida que contiene nitrógeno se utiliza un quemador de NO_x de baja temperatura, para suprimir la formación de NO_x a partir del nitrógeno enlazado. En la llama del quemador de NO_x de baja temperatura dominan condiciones reductoras, mientras que en la zona de combustión restante se presenta un exceso de oxígeno. A la primera zona de combustión pueden seguir otras zonas de combustión, en las que se quema gas que contiene sulfuro de hidrógeno. En la última zona de combustión se efectúa una adición de azufre elemental para reducir NO_x producido en la combustión (a partir de N_2 y/o a partir de nitrógeno enlazado). Mediante esta combustión escalonada se obtiene un gas de reacción con una proporción elevada de SO_2 y proporciones reducidas de NO_x . Si se utiliza, por ejemplo, SWSG como material de partida que contiene nitrógeno y AAG como gas que contiene sulfuro de hidrógeno, la entrada de energía introducida en la instalación de combustión a través del

SWSG debía ascender a lo sumo a 30 % de la entrada de energía total introducida en la instalación de combustión a través de compuestos de azufre.

5 En otra forma de realización preferente, además de uno o varios compuestos de azufre se alimentan a la instalación de combustión corrientes que contienen dióxido de azufre, que se deben someter a tratamiento
término para oxidar los componentes interferentes contenidos en las mismas (por ejemplo monóxido de
10 carbono o componentes orgánicos). Estas corrientes pueden ser, por ejemplo, gases de escape del regenerador de un craqueador catalítico fluidizado en la industria de elaboración de petróleo, de procesos de calcinación o de instalaciones de disociación de ácido sulfúrico. Los gases que contienen dióxido de azufre
15 presentan habitualmente un contenido en oxígeno relativamente reducido, y por lo tanto conducen a una dilución del gas de combustión, lo que puede ser ventajoso para el control de temperatura en la instalación de combustión. Los gases de escape se alimentan de este modo a una utilización razonable.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos posteriores, pero sin limitarla a los mismos.

15 La Figura 1a muestra esquemáticamente una forma preferente de realización de la instalación de combustión 100 según la invención. A través de una entrada inferior (101) se transporta el gas de combustión que contiene O_2 (102) a la instalación de combustión. A esta corriente gaseosa principal se pueden añadir componentes no transformados del procedimiento según la invención o de procesos que siguen al procedimiento según la invención (gas de circulación, 103). La alimentación del compuesto de azufre (S) se efectúa a lo largo del
20 sentido de circulación en tres zonas de combustión sucesivas (301, 302, 303, representadas por líneas discontinuas). En este caso, la alimentación del compuesto de azufre (S) se efectúa lateralmente en cada caso (110, 120, 130). Como se ha descrito anteriormente, para la inyección de compuestos de azufre líquidos y para la refrigeración de toberas se puede emplear igualmente, por ejemplo, gas de circulación (no representado explícitamente en la figura). Las zonas de combustión se efectúan de manera no adiabática, lo que se realiza, entre otras, mediante una refrigeración de pared (500) en el presente caso. Entre las zonas de
25 combustión están dispuestos además intercambiadores de calor para la refrigeración (401, 402). A continuación de la última zona de combustión (303) se efectúa una refrigeración ulterior (403), antes de que el gas de reacción (109) abandone la instalación de combustión según la invención.

30 La Figura 1b muestra esquemáticamente otra forma preferente de realización de la instalación de combustión 100 según la invención. A través de una entrada inferior (101) se transporta el gas de combustión que contiene O_2 a la instalación de combustión. La alimentación del compuesto de azufre (S) se efectúa a lo largo del sentido de circulación en dos zonas de combustión sucesivas (301, 302, representadas por líneas discontinuas). En este caso, la alimentación del compuesto de azufre (S, 110) se efectúa centrada en la alimentación (101) del gas de combustión en la primera zona de combustión (301), y lateralmente en la
35 segunda zona de combustión (S, 120). Como se ha descrito anteriormente, para la inyección de compuestos de azufre líquidos y para la refrigeración de toberas se puede emplear, por ejemplo, gas de circulación (no representado explícitamente en la figura). Las zonas de combustión se efectúan de manera no adiabática, lo que se realiza, entre otras, mediante una refrigeración de pared (500) en el presente caso. Entre las zonas de combustión está dispuesto además un intercambiador de calor para la refrigeración (401). A continuación de la última zona de combustión (302) se efectúa una refrigeración ulterior (402), antes de que el gas de reacción
40 (109) abandone la instalación de combustión según la invención.

45 La Figura 1c muestra esquemáticamente una forma preferente de realización de la instalación de combustión 100 según la invención. A través de una entrada inferior (101) se transporta el gas de combustión que contiene O_2 (102) a la instalación de combustión. A esta corriente gaseosa principal se pueden añadir componentes no transformados del procedimiento según la invención o de procesos que siguen al procedimiento según la invención, o por separado a través de la entrada inferior (101) (gas de circulación, 103). La alimentación de una parte de compuestos de azufre (S/ H_2S , 110a) se efectúa en este caso centrada en la alimentación (101) del gas de combustión o lateralmente (S, 110b) en la primera zona de combustión (301), y lateralmente en las
50 zonas de combustión posteriores en cada caso (S, 120, 130). Como se ha descrito anteriormente, se pueden alimentar varios compuestos de azufre diferentes (por ejemplo compuestos de azufre con nitrógeno enlazado, compuesto de azufre sin nitrógeno enlazado, azufre líquido) (no representados explícitamente en la figura). Las zonas de combustión se efectúan de manera no adiabática, lo que se realiza, entre otras, mediante una refrigeración de pared (500) en el presente caso. Entre las zonas de combustión están dispuestos además intercambiadores de calor para la refrigeración (401, 402). A continuación de la última zona de combustión (303) se efectúa una refrigeración ulterior (403), antes de que el gas de reacción (109) abandone la instalación
55 de combustión según la invención.

La Figura 2 muestra una sección transversal a través de la instalación de combustión 100 mostrada en la Figura 1a, la Figura 1b y la Figura 1c, a la altura de puntos de inyección laterales (120) para el compuesto de azufre S. Están presentes cuatro toberas, que conducen a una inyección en forma de abanico del compuesto de azufre. La refrigeración de pared 500 se representa igualmente de manera esquemática.

La Figura 3 muestra esquemáticamente una forma de realización preferente de una tobera para la atomización de azufre líquido en la cámara de combustión. En el presente ejemplo, para la atomización se utiliza gas de circulación (103a) (por ejemplo con una sobrepresión de 1 a 3 bar). La tobera se enfría además desde fuera con gas de circulación (103b) (por ejemplo con una sobrepresión de < 100 mbar).

- 5 La Figura 4a muestra esquemáticamente una forma de realización preferente de una tobera para la dosificación de sulfuro de hidrógeno en la cámara de combustión. En el tubo de introducción está colocado un cuerpo de torsión, que conduce a un ensanchamiento del cono de entrada de gas.

- 10 La Figura 4b muestra esquemáticamente una forma de realización preferente para la entrada (101) para el gas de combustión (102), a través de la que se añade también en posición centrada una corriente que contiene azufre con nitrógeno enlazado (S / H₂S / NH₃). Esta forma de realización se efectúa análogamente a un quemador de NO_x de baja temperatura, en tanto la adición del gas de combustión que contiene oxígeno (102) y del gas de circulación (103) en el quemador se efectúe directamente de manera escalonada.

- 15 La Figura 5 muestra el perfil de temperatura en la cámara de combustión en sentido de circulación a lo largo de una línea L, que conduce paralelamente a un corte longitudinal a través de la cámara de combustión. Primeramente, la temperatura T en la primera zona de combustión 301 aumenta hasta un valor máximo T_{301}^{max} . Este valor máximo se mantiene en un valor de ≤ 2000°C mediante refrigeración. Tras la zona de combustión 301 está conectada una refrigeración intermedia 401, que conduce a un descenso de temperatura ulterior. En la segunda zona de combustión 302, la temperatura aumenta entonces a un valor máximo T_{302}^{max} , que es menor que T_{301}^{max} . También tras la zona de combustión 302 está conectada una refrigeración intensiva (402); la temperatura desciende. En la tercera zona de combustión 303, el gas de reacción alcanza finalmente una temperatura máxima T_{303}^{max} , que es menor que T_{302}^{max} . El gas de reacción se refrigera de nuevo (403) antes de abandonar la instalación de combustión.
- 20

- 25 Obsérvese que el perfil de temperaturas varía a través de la sección transversal de la instalación de combustión; de este modo, las temperaturas cerca de las paredes de la instalación de combustión son claramente más reducidas debido a la refrigeración de pared.

Ejemplo 1: combustión de azufre con aire

En lo que sigue, se describe como un ejemplo de realización del procedimiento según la invención el resultado de un cálculo numérico para la combustión de azufre con aire.

- 30 Como eductos se alimentan 10 t/h de azufre y 79 t/h de aire desecado a una instalación de combustión según la invención con dos zonas de combustión (véase la Figura 1b), alimentándose para el ejemplo la corriente másica de aire en la entrada de la instalación de combustión, y la corriente másica de azufre en proporción 9,0 : 1,0 a la primera y segunda zona.

Una parte reducida del aire de combustión (1,5 t/h) se utiliza para la inyección de azufre. La utilización de un gas de circuito no es necesaria, pero es posible en principio.

- 35 En la salida de la instalación de combustión se obtienen 89 t/h de mezcla gaseosa que contiene SO₂, que está constituida por 22,5 % en peso de SO₂, 9,5 % en peso de O₂ y 68 % en peso de N₂, y adicionalmente otros componentes.

La mezcla gaseosa que contiene SO₂ se enfría a 420°C y se puede alimentar, por ejemplo, a pasos de procedimiento ulteriores para la producción de ácido sulfúrico.

- 40 En el acondicionamiento de instalación según la invención se muestra la ventaja decisiva frente a instalaciones de combustión convencionales para la combustión de azufre con aire: la instalación de combustión según la invención no requiere cámara de combustión alojada previamente, de modo que los costes de inversión (para la cámara de combustión), así como el volumen de construcción (tiempo de residencia y demanda de espacio), son claramente más reducidos que en el caso de realizaciones convencionales.

- 45 Ejemplo 2: combustión de azufre con oxígeno

En lo que sigue, se describe como un ejemplo de realización del procedimiento según la invención el resultado de un cálculo numérico para la combustión de azufre con oxígeno.

- 50 Como eductos se alimentan 10 t/h de azufre y 15,2 t/h de oxígeno, con una proporción volumétrica de 99,5 % de oxígeno y 0,5 % de nitrógeno, a una instalación de combustión según la invención con tres zonas de combustión, alimentándose para el ejemplo la corriente másica de oxígeno en la entrada de la instalación de combustión, y la corriente másica de azufre en proporción 5,7-3,8 : 0,5 a la primera, segunda, y tercera zona.

Adicionalmente se alimentan al gas de combustión 10,2 t/h de gas de circulación, que está constituido por 46 % en peso de O₂, 15 % en peso de N₂, 37 % en peso de SO₂, así como fracciones de Ar, CO₂ y SO₃, y adicionalmente otros componentes. Se emplean 1,5 t/h adicionales de gas de circulación para la inyección de azufre, y se emplean 1,2 t/h adicionales de gas de circulación como gas refrigerante de toberas.

- 5 En la salida de la instalación de combustión se obtienen 38,1 t/h de mezcla gaseosa que contiene SO₂, que está constituida por 64,9 % en peso de SO₂, 29,2 % en peso de O₂, 5,3 % en peso de N₂, y adicionalmente otros componentes.

- 10 La mezcla gaseosa que contiene SO₂ se enfría a 430°C y se alimenta a pasos de procedimiento posteriores para la producción de ácido sulfúrico, haciéndose reaccionar el SO₂ contenido en un primer paso, en una instalación de contacto tubular (véase, por ejemplo, el documento WO2008/052649A1) en 80 % para dar SO₃, de modo que en la salida de la instalación de contacto tubular se presenta una mezcla gaseosa constituida por 64,9 % en peso de SO₃, 13,0 % en peso de SO₂, 16,2 % en peso de O₂, y adicionalmente otros componentes a 500°C. Una parte de este gas (12,9 t/h) se devuelve a la instalación de combustión como gas de circulación.

Ejemplo 3: combustión de gases que contienen sulfuro de hidrógeno con aire

- 15 En lo que sigue, se describe como un ejemplo de realización del procedimiento según la invención el resultado de un cálculo numérico para la combustión de 6,1 t/h de gas ácido amínico con una composición de 85 % en moles de H₂S, 7 % en moles de CO₂ y 3 % en moles de CH₄, además de 0,8 t/h de gas de rectificación de aguas ácidas con una composición de 33 % en moles de H₂S, 33 % en moles de H₂O, 33 % en moles de NH₃ y 1 % en moles de CH₄, así como 0,2 t/h de azufre líquido en la instalación de combustión con tres zonas de combustión según la invención. Como gas de combustión se emplean 52 t/h de aire de combustión con una proporción de oxígeno de 21 % en moles y una proporción de nitrógeno de 79 % en moles.

- 20 En la instalación de combustión tiene lugar una oxidación completa de los gases de educto, de modo que en la salida de la cámara de combustión se obtienen 59,1 t/h de mezcla gaseosa que contiene SO₂ (104), que está constituida por 9,0 % en moles de SO₂, 11,4 % en moles de H₂O, 5,1 % en moles de O₂, 0,1 % en moles de CO₂ y 73,7 % en moles de N₂. La instalación de combustión según la invención se configura y se hace funcionar en este caso de modo que la concentración de óxidos de nitrógeno sea reducida (< 100 ppm). Esto se consigue mediante la distribución de la alimentación de los gases de educto: el gas de rectificador de aguas ácidas se conduce hasta un 100 %, y el gas ácido amínico se conduce hasta 60 % en la zona primera zona de combustión en posición centrada a través de la entrada interna para el aire de combustión. El gas ácido amínico restante se introduce en la segunda zona de combustión. El azufre se inyecta completamente en la tercera zona de combustión. En la entrada, el aire de combustión se distribuye en la primera zona de combustión, de modo que en la llama predominan condiciones reductoras con un índice de aire de 0,9. Para la atomización de azufre se emplean 40 kg/h, y para la refrigeración de toberas se utilizan 600 kg/h del aire de combustión total.

- 35 El gas de proceso que contiene SO₂ abandona la instalación de combustión con una temperatura de 300 a 350°C y se alimenta a pasos de proceso posteriores (por ejemplo a un procedimiento de absorción-regeneración para la concentración de SO₂).

Ejemplo 4: combustión de gases que contienen sulfuro de hidrógeno con oxígeno.

- 40 En lo que sigue, se describe como un ejemplo de realización del procedimiento según la invención el resultado de un cálculo numérico para la combustión de 6,1 t/h de gas ácido amínico con una composición de 85 % en moles de H₂S, 7 % en moles de CO₂ y 3 % en moles de CH₄, 0,8 t/h de gas de rectificación de aguas ácidas con una composición de 33 % en moles de H₂S, 33 % en moles de H₂O, 33 % en moles de NH₃ y 1 % en moles de CH₄, 0,2 t/h de azufre líquido, elemental, y 12,2 t/h de gas de combustión con una proporción molar de 99,5 % de oxígeno y 0,5 % de nitrógeno en una instalación de combustión con tres zonas de combustión.

- 45 Adicionalmente se añaden a la cámara de combustión 8,2 t/h de gas recirculado, que procede, por ejemplo, de la primera etapa de absorción de una instalación de ácido sulfúrico con una instalación de contacto tubular y una composición constituida por 36,6 % en moles de O₂, 35,0 % en moles de CO₂, 15,7 % en moles de N₂, 12,7 % en moles de SO₂, así como trazas de otros componentes.

- 50 En la instalación de combustión tiene lugar una oxidación completa de los gases de educto, de modo que en la salida de la cámara de combustión se obtienen 30,1 t/h de mezcla gaseosa que contiene SO₂, que está constituida por 29,3 % en moles de SO₂, 31,8 % en moles de H₂O, 22,6 % en moles de O₂, 11,2 % en moles de CO₂, 5,1 % en moles de N₂, y trazas de otros componentes. La instalación de combustión según la invención se configura y se hace funcionar en este caso de modo que la concentración de óxidos de nitrógeno sea reducida (< 100 ppm). Esto se consigue mediante la distribución de la alimentación de los gases de educto: el gas de rectificador de aguas ácidas se conduce hasta un 100 %, y el gas ácido amínico se conduce hasta 50 % en la zona primera zona de combustión en posición centrada a través de la entrada interna. Casi el gas de circulación completo (cantidad total excepto gas de atomización y de refrigeración de toberas, véase más abajo) se introduce en la primera zona de combustión alrededor de los gases que contienen sulfuro de

hidrógeno, a su vez de modo circundante, el gas de combustión se añade en la entrada inferior. El gas ácido amínico restante se introduce en la segunda zona de combustión. El azufre se inyecta completamente en la tercera zona de combustión. Para la inyección de azufre se emplean 40 kg/h de gas de circulación, y como aire refrigerante de toberas se emplean 600 kg/h de gas de circulación.

- 5 El calor descargado se emplea para la producción de vapor de agua y vapor sobrecalentado para la producción de corriente a través de una turbina. En este caso se libera una cantidad de calor de aproximadamente 25 WM, que se utiliza para una producción de aproximadamente 30 t/h de vapor de alta presión (30 bar).

- 10 El gas de combustión que contiene SO₂ abandona la instalación de combustión con una temperatura de 300 a 350°C, y se conduce ulteriormente, por ejemplo, a una instalación posterior para la producción de ácido sulfúrico.

Signos de referencia:

- | | | |
|----|-----|--------------------------------------------------|
| | 100 | Instalación de combustión |
| | 101 | Entrada para gas de combustión |
| | 102 | Gas de combustión |
| 15 | 103 | Gas recirculado del proceso (gas de circulación) |
| | 109 | Gas de reacción |
| | 110 | Puntos de inyección para compuesto de azufre |
| | 120 | Puntos de inyección para compuesto de azufre |
| | 121 | Compuesto de azufre inyectado |
| 20 | 130 | Puntos de inyección para compuesto de azufre |
| | 301 | Zona de combustión |
| | 302 | Zona de combustión |
| | 303 | Zona de combustión |
| | 401 | Refrigeración intermedia |
| 25 | 402 | Refrigeración intermedia |
| | 403 | Intercambiador de calor (recalentador) |
| | 500 | Refrigeración de pared |

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la combustión de uno o varios compuestos de azufre, preferentemente de azufre y/o un gas que contiene sulfuro de hidrógeno, conduciéndose el gas de combustión a través de una instalación de combustión, que presenta al menos dos zonas de combustión sucesivas en sentido de circulación del gas de combustión, inyectándose en cada zona de combustión uno o varios compuestos de azufre en el gas de combustión, refrigerándose cada zona de combustión y estando conectado tras cada zona de combustión un intercambiador de calor con el que se refrigera el gas de reacción, de modo que la temperatura máxima en cada una de las zonas de combustión no sobrepasa un valor de 2000°C, caracterizado por que las toberas para la inyección de uno o varios compuestos de azufre en las zonas de combustión se refrigeran desde fuera con un gas, que presenta una concentración de oxígeno que es menor que la del gas de combustión que entra en la instalación de combustión, preferentemente gas de circulación o aire, entrando el gas en las zonas de combustión y conduciendo el mismo a una reducción de la concentración de oxígeno en la proximidad inmediata de las boquillas de tobera.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al gas de combustión se alimenta un gas de circulación que contiene dióxido de azufre y oxígeno.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la proporción de oxígeno en el gas de combustión, que se alimenta a la instalación de combustión, asciende al menos a 20 %, preferentemente al menos 40 %, de modo especialmente preferente al menos 70 %, de modo muy especialmente preferente al menos 90 %, del modo más preferente al menos 95 %.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la inyección de uno o varios compuestos de azufre líquidos se efectúa con un gas, que presenta un contenido en oxígeno más reducido que el gas de combustión, preferentemente con gas de circulación o aire.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura máxima en zonas de combustión sucesivas desciende en sentido de circulación del gas de combustión.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la última zona de combustión se añade al gas de reacción un compuesto de azufre, preferentemente azufre, para reducir NO_x presente.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se queman conjuntamente un compuesto de azufre con nitrógeno enlazado, un gas que contiene sulfuro de hidrógeno y azufre elemental, dosificándose el compuesto de azufre que contiene nitrógeno y al menos una parte del gas que contiene sulfuro de hidrógeno en la primera zona de combustión, mientras que el azufre elemental se dosifica en la última zona de combustión.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, además de uno o varios compuestos de azufre, se alimenta un gas que contiene dióxido de azufre, que contiene componentes oxidables, a la instalación de combustión.
- 9.- Instalación de combustión para la combustión continua de uno o varios compuestos de azufre, preferentemente de azufre y/o un gas que contiene sulfuro de hidrógeno, bajo formación de dióxido de azufre, que comprende al menos una entrada para la alimentación de un gas de combustión que contiene oxígeno, una salida para el gas de reacción producido, y al menos dos zonas de combustión entre la entrada y la salida, disponiendo las zonas de combustión de toberas para la inyección de uno o varios compuestos de azufre en las zonas de combustión, pudiéndose refrigerar las zonas de combustión y estando conectado un intercambiador de calor tras cada una de las zonas de combustión para la refrigeración del gas de reacción, caracterizada por que las toberas se pueden refrigerar desde fuera con un gas, que entra en las zonas de combustión y puede reducir la concentración de oxígeno en la proximidad inmediata de las boquillas de tobera frente a la concentración de oxígeno del gas de combustión que entra en la instalación de combustión.
- 10.- Instalación de combustión según la reivindicación 9, caracterizada por que la instalación de combustión dispone de medios para la recirculación de cantidades no transformadas de dióxido de azufre y/u oxígeno en el gas de combustión.

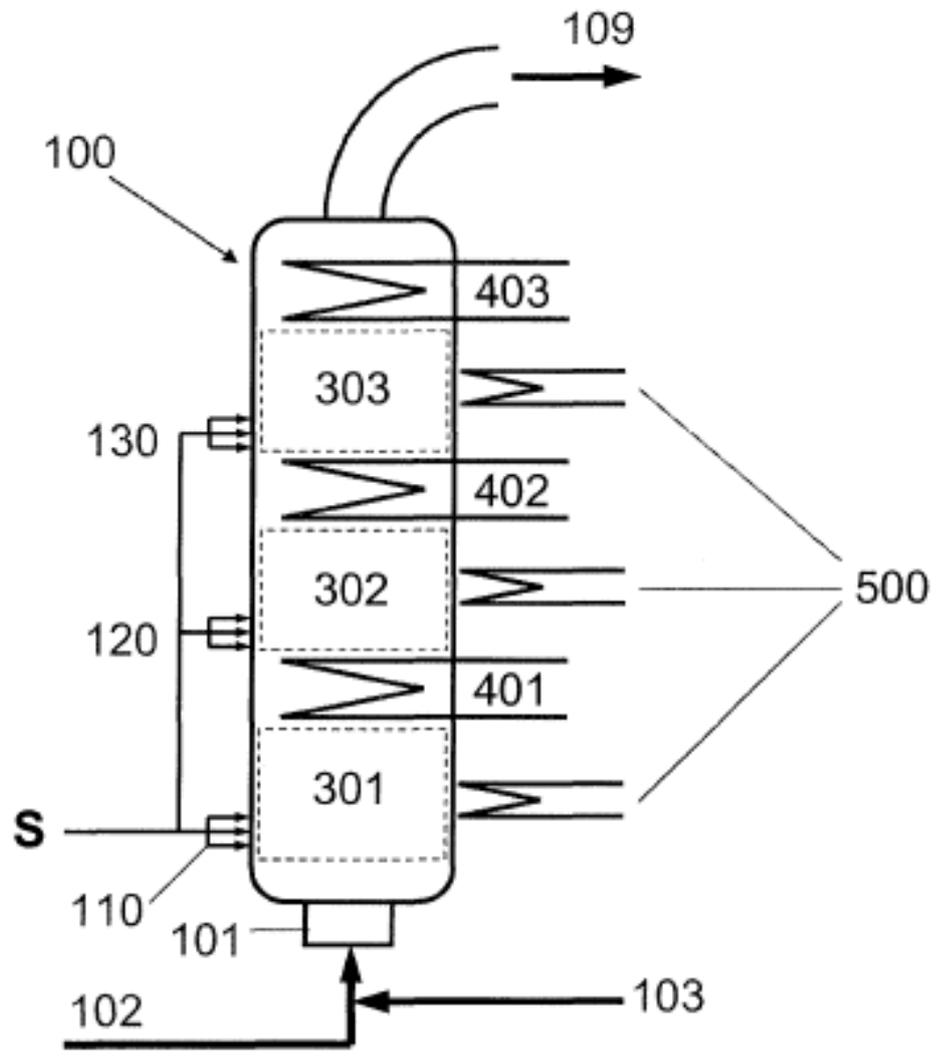


Fig. 1a

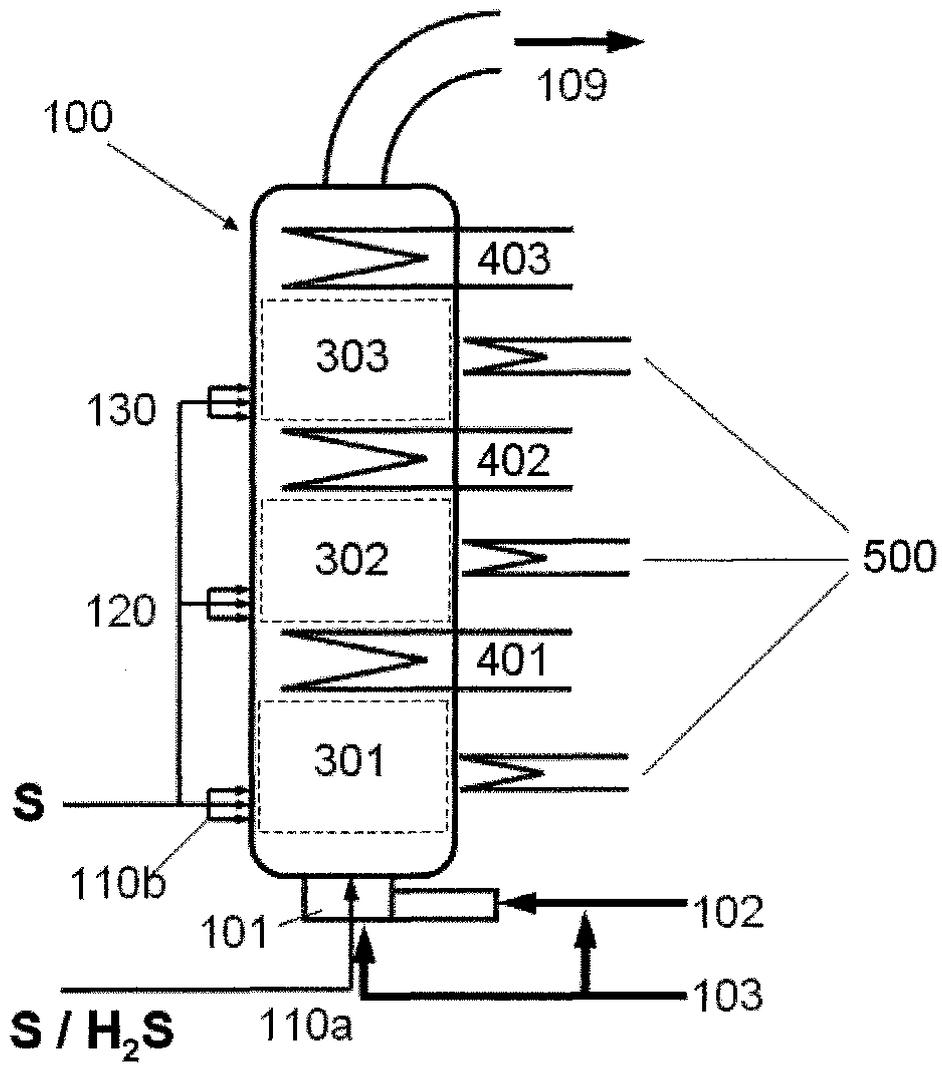


Fig. 1c

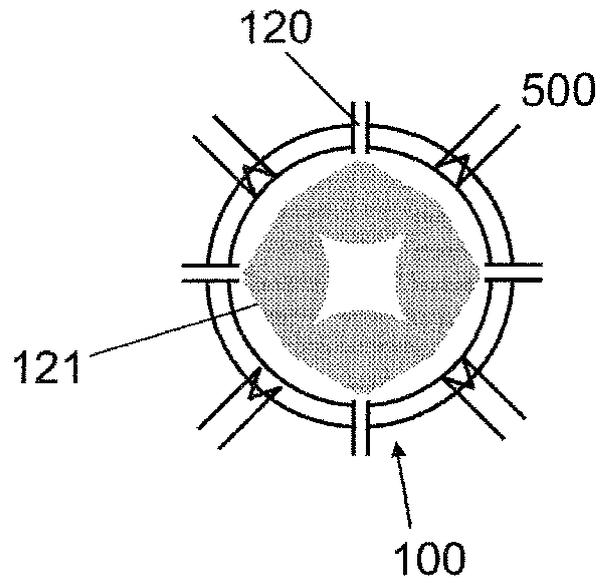


Fig. 2

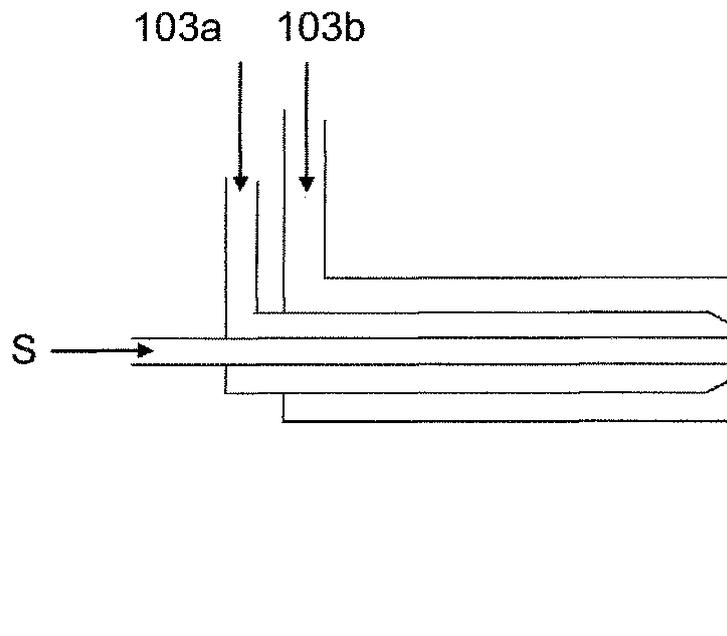


Fig. 3

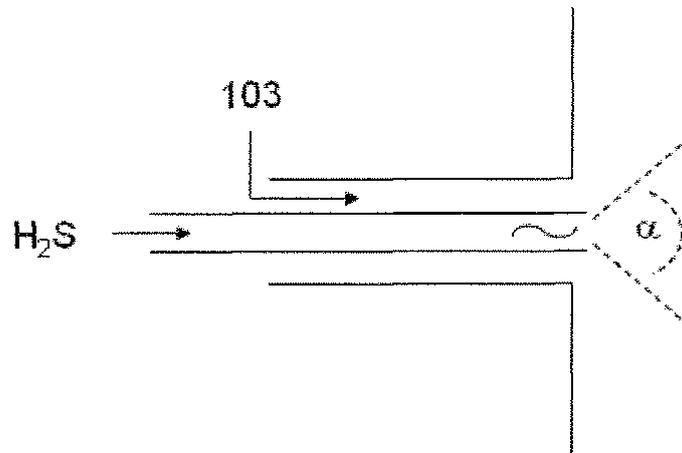


Fig. 4a

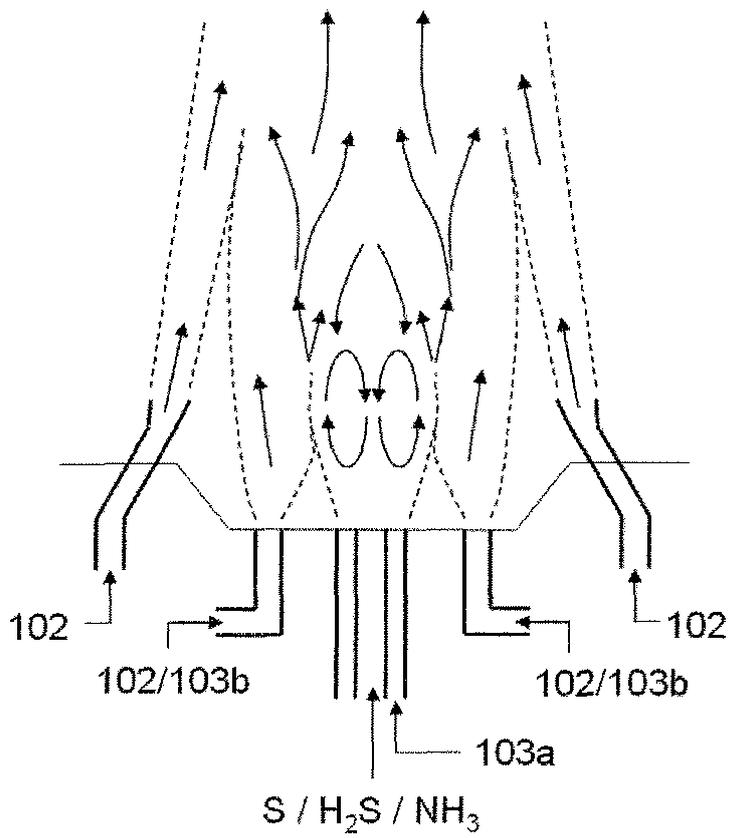


Fig. 4b

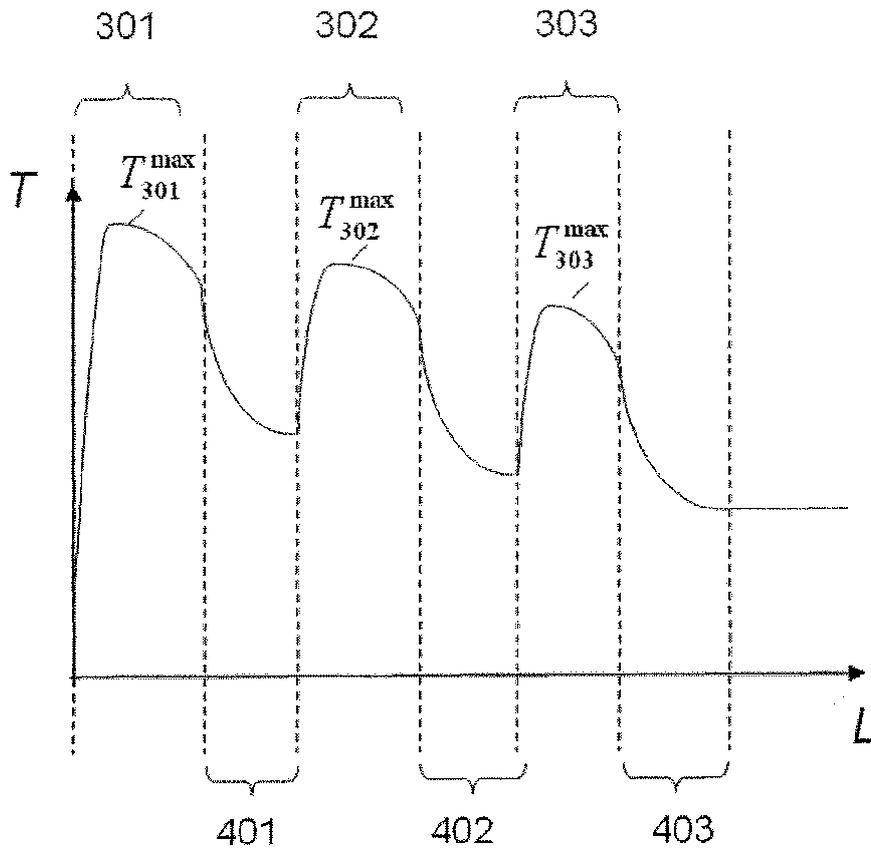


Fig. 5